

Derwent WPI

(c) 2007 The Thomson Corporation. All rights reserved.

0001921406

WPI Acc no: 1980-26644C/198015

**Hindered phenol cpds. useful as antioxidants - comprising 3,5-dialkyl-4-hydroxyphenyl-alkyl ester or amide cpds.**

Patent Assignee: CINCINNATI MILACRON INC (CARL)

Patent Family ( 1 patents, 1 countries )

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
NL 197905000	A	19800327				198015	B

Priority Applications (no., kind, date): US 1978945702 A 19780925

**Alerting Abstract NL A**

New hindered phenol derivs. (I) comprise 1-4 3,5-dialkyl-4-hydroxyphenylalkyl gps. bonded to the C atoms of an organic radical via oxycarbonyl or carbamoyl bridges. Cpds. (I) are useful as antioxidants for organic materials such as polymers (esp. polyolefins), oils, fats and waxes.

Cpds. (I) are pref. of formula (Ia) (where R and R1 are 1-8C alkyl, at least one being tert. alkyl; Z is O or NH; n=1-4, x = 2 or 3; R2 is a 1-20C opt. unsatd. aliphatic gp. an aromatic gp. phenylalkyl, alkylphenyl, A-S-A, N/(CH2)p/3 or 1,1'-carbonylbis (3,4-phenylene, where A is 2-6C alkylene and p=2 or 3).

**Title Terms /Index Terms/Additional Words:** HINDERED; PHENOL; COMPOUND; USEFUL; ANTIOXIDANT; COMPRISE; DI; ALKYL; HYDROXYPHENYL; ESTER; AMIDE

**Class Codes**

International Patent Classification

IPC	Class Level	Scope	Position	Status	Version Date
C07C-103/30; C07C-149/00; C07C-069/00			Secondary		"Version 7

File Segment: CPI

DWPI Class: A60; D23; E14; H06; H07

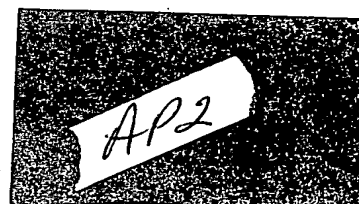
Manual Codes (CPI/A-N): A08-A06; D10-A03; E10-B02D; E10-D03A; E10-E02D; H06-B; H07-G01; H08-A

**Chemical Indexing**

Plasdoc Codes (KS): 0009 0036 0209 0218 0228 0232 0239 0241 0247 0248 0250 0304 0307 0377 0759 1096 1283 1293 1294 2177 2180 2199 2239 2245 2253 2255 2262 2266 2599 2617 2684 2792

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 011 03& 034 041 046 047 049 050 213 214 217 219 220 222 223 239  
24& 247 27& 273 329 335 360 541 546 681 688  
\*002\* 011 03& 061 062 063 141 143 146 150 213 214 217 219 220 222 223  
239 24& 247 273 329 335 36& 360 541 546 609 656 681 688



\*003\* 011 03& 034 055 056 072 074 076 117 122 213 214 217 219 220 222  
223 239 24& 247 273 28& 329 335 360 541 546 681

\*004\* 011 03& 032 040 055 056 213 214 217 219 220 222 223 239 24&  
247 273 329 335 360 541 546 551 556 681 688

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* M902 G040 G050 G100 G561 G562 G563 H181 H4 H401 H402 H403 H404 H405  
H441 H442 H443 H444 H581 H598 H714 H721 H724 H725 H8 J0 J012 J013 J014  
J231 J232 J251 J252 J271 J272 J273 J331 J332 J351 J352 J371 J372 J373  
J581 M121 M131 M150 M210 M220 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M260 M281  
M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M321 M322 M323 M331 M332 M333  
M334 M340 M342 M343 M344 M370 M380 M391 M392 M393 M414 M510 M520 M531  
M532 M533 M540 M710 Q130 Q271 Q414 Q415 Q416 Q624  
\*02\* M903 G000 G001 G002 G003 G010 G011 G012 G013 G014 G015 G016 G017 G018  
G019 G030 G033 G034 G035 G036 G037 G038 G039 G040 G050 G100 G561 G562  
G563 H100 H101 H102 H103 H181 H4 H401 H402 H403 H404 H405 H441 H442  
H443 H444 H581 H598 H712 H714 H721 H724 H725 H8 J0 J011 J012 J013 J014  
J231 J232 J251 J252 J271 J272 J273 J331 J332 J351 J352 J371 J372 J373  
J581 L560 L610 L640 M121 M131 M150 M210 M220 M225 M226 M231 M232 M233  
M240 M260 M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M321 M322 M323  
M331 M332 M333 M334 M340 M342 M343 M344 M370 M380 M391 M392 M393 M414  
M510 M520 M531 M532 M533 M540 M710 Q130 Q271 Q414 Q415 Q416 Q624

Original Publication Data by Authority

Netherlands

Publication No. NL 197905000 A (Update 198015 B)

Publication Date: 19800327

Assignee: CINCINNATI MILACRON INC (CARL)

Language: NL

Priority: US 1978945702 A 19780925

Original IPC: C07C-69/00 C07C-103/30 C07C-149/00

Current IPC: C07C-69/00 C07C-103/30 C07C-149/00



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **7905000**

Nederland

⑱ NL

- ⑤4 **Gehinderde fenolverbindingen, alsmede organische materialen die met behulp daarvan gestabiliseerd zijn tegen oxydatieve aantasting.**
- ⑤1 Int.Cl<sup>8</sup>: C07C69/00, C07C103/30, C07C149/00.
- ⑦1 Aanvrager: Cincinnati Milacron Chemicals Inc. te Cincinnati, Ohio, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. C.M.R. Davidson c.s.  
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade  
Dr. Kuiperstraat 6  
2514 BB 's-Gravenhage.

- ②1 Aanvraag Nr. 7905000.
- ②2 Ingediend 27 juni 1979.
- ③2 Voorrang vanaf 25 september 1978.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 945702.
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

- ④3 Ter inzage gelegd 27 maart 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Cincinnati Milacron Chemicals Inc., te Cincinnati, Ohio, Ver.St.v.Amerika

Gehinderde fenolverbindingen, alsmede organische materialen die met behulp daarvan gestabiliseerd zijn tegen oxydatieve aantasting.

De uitvinding heeft betrekking op gehinderde fenol-  
verbindingen, meer in het bijzonder op amiden en esters met 1 tot 4  
3,5-dialkyl-4-hydroxy-fenylalkylgroepen. Verder heeft de uitvinding be-  
trekking op materialen met een verbeterde stabiliteit die een organisch  
5 materiaal omvatten dat onderhevig is aan oxydatieve aantasting (bijvoor-  
beeld organische polymeren, oliën en wassen) en een gehinderde fenol-  
verbinding als hierboven omschreven. In een ander aspect heeft de uitvin-  
ding betrekking op werkwijzen voor het stabiliseren van organische ma-  
terialen tegen oxydatieve aantasting door opneming in het organische ma-  
10 teriaal dat onderhevig is aan oxydatieve aantasting van een gehinderde  
fenolverbinding als hierboven beschreven.

Vele organische materialen zijn normaliter onderhevig  
aan oxydatieve aantasting tijdens verwerking en/of gebruik, in het bij-  
zonder bij hogere temperaturen. Derhalve maakt het gebruik van zulke  
15 materialen, in het bijzonder voor commerciële doeleinden, het noodzakelijk  
dat ze tegen zulke aantasting worden gestabiliseerd. Genoemd kunnen wor-  
den onder zulke organische materialen die onderhevig zijn aan oxydatieve  
aantasting zijn organische polymeren (bijvoorbeeld polyolefinen), oliën  
(bijvoorbeeld petroleum en plantaardige oliën) en wassen (bijvoorbeeld  
20 paraffinewas). Het is bekend dat de stabilisatie van zulke organische  
materialen in variërende maten wordt bereikt door toevoeging daaraan  
van een antioxydans.

Een doel van de uitvinding is nieuwe gehinderde fenol-  
verbindingen met anti-oxydant-werking te verschaffen. Een verder doel  
25 van de uitvinding is oxydatiebestendige organische materialen te ver-  
schaffen. Nog een verder doel van de uitvinding is werkwijzen te ver-  
schaffen voor het stabiliseren van organische materialen tegen oxydatieve  
aantasting. Andere doeleinden van de uitvinding zullen uit de volgende

7905000

beschrijving duidelijk worden.

Gevonden is thans dat de bovenstaande doeleinden en andere kunnen worden bereikt door gehinderde fenolverbindingen met 1 tot 4 3,5-dialkyl-4-hydroxyfenyl-alkylgroepen die elk gebonden zijn via omgekeerde ester- of omgekeerde amide-bindingen aan de koolstofatomen van een organische kern. Verder is gevonden dat deze gehinderde fenolen anti-oxydant-werking vertonen. Ook is gevonden dat materialen die (1) een organisch materiaal dat normaliter aan oxydatieve verslechtering onderhevig is en (2) een gehinderde fenol met 1 tot 4 3,5-dialkyl-4-hydroxyfenyl-alkylgroepen gebonden via omgekeerde ester- of omgekeerde amide-bindingen aan een organische kern omvatten weerstand vertonen tegen oxydatie. Ook zijn nu methoden gevonden voor het stabiliseren van organische materialen tegen oxydatieve afbraak, inhoudende dat men in een organisch materiaal dat normaliter onderhevig is aan oxydatieve verslechtering een gehinderde fenol met 1 tot 4 3,5-dialkyl-4-hydroxyfenyl-alkylgroepen gebonden via omgekeerde ester- of omgekeerde amide-bindingen aan een organische kern opneemt.

Volgens de uitvinding worden nieuwe gehinderde fenolen van formule 1 verschaft, waarin R en R<sub>1</sub> gelijke of verschillende alkylgroepen met 1 tot 8 koolstofatomen zijn onder de voorwaarde dat tenminste een van de groepen R en R<sub>1</sub> een tertiaire alkylgroep moet zijn,

R<sub>2</sub> een organische groep met een vrije valentie gelijk aan n is, gekozen uit

a) vertakte en rechte, verzadigde en olefinisch onverzadigde alifatische groepen met 1 tot 20 koolstofatomen wanneer n 1 is,

b) vertakte en rechte, verzadigde en olefinisch onverzadigde alifatische groepen met 2 tot 20 koolstofatomen wanneer n 2 tot 4 is,

c) aromatische groepen,  
d) aralkylgroepen met 6 koolstofatomen in de arylgroep,  
e) alkarylgruppen met 6 koolstofatomen in de arylgroep,

f) alkyleen-S-alkyleen-groepen met 2 tot 6 koolstofatomen in elke alkyleengroep,

g) cycloalifatische groepen met een ring van 6 koolstofatomen,

7905000

- h) groepen van formule 3, waarin p 2 of 3 is en
- i) een groep van formule 4;
- Z O of NH is;
- n een geheel getal van 1 tot 4 is en
- x 2 of 3 is.

Verder worden volgens de uitvinding materialen verschaft die bestand zijn tegen oxydatieve verslechtering, omvattende een organische stof die normaliter onderhevig is aan oxydatieve verslechtering en een stabiliserend effectieve hoeveelheid van een gehinderde fenolverbinding als hiervoor beschreven met formule 1. Verder worden nu nieuwe werkwijzen verschaft volgens de uitvinding voor het stabiliseren van organische stoffen tegen oxydatieve verslechtering, waarbij men in een organische stof die normaliter onderhevig is aan oxydatieve verslechtering een stabiliserend effectieve hoeveelheid opneemt van een gehinderde fenolverbinding als hiervoor beschreven met formule 1.

Volgens een uitvoeringsvorm van de uitvinding zijn in formule 1 de groepen R en R<sub>1</sub> gelijke of verschillende tertiaire alkylgroepen met 4 tot 8 en bij voorkeur 4 tot 6 koolstofatomen. In een andere uitvoeringsvorm is n in formule 1 1 en is R<sub>2</sub> een rechte of vertakte, verzadigde of onverzadigde alifatische groep, bij voorkeur een alifatische koolwaterstofgroep, met 1 tot 20 en bij voorkeur 4 tot 20 koolstofatomen en een vrije valentie van 1. Een verdere uitvoeringsvorm van de uitvinding is die waarbij in formule 1 n gelijk is aan 2 tot 4 en R<sub>2</sub> een rechte of vertakte, verzadigde of onverzadigde alifatische groep, bij voorkeur een alifatische koolwaterstofgroep, met 2 tot 20 en bij voorkeur 2 tot 8 koolstofatomen en een valentie gelijk aan n is. Volgens een andere uitvoeringsvorm van de uitvinding is in formule 1 n 1 tot 4 en R<sub>2</sub> een aromatische, bij voorkeur een C<sub>6</sub>-aromatische groep, met een vrije valentie van n. In een andere uitvoeringsvorm van de uitvinding is in formule 1 R<sub>2</sub> een aralkylgroep met 6 koolstofatomen in de arylgroep en een totaal van tenminste 7 koolstofatomen, bijvoorkeur 7 tot 10 koolstofatomen, en met een valentie gelijk aan n, bij voorkeur een valentie van 1. Nog een uitvoeringsvorm van de uitvinding is die waarbij in formule 1 R<sub>2</sub> een aralkylgroep met een valentie van n, bijvoorkeur een valentie van 1 en met tenminste 7 koolstofatomen, bij voorkeur 7 tot 18 koolstofatomen, waarin de arylgroep 6 koolstofatomen in de ring bevat, is. Andere uitvoerings-

7905000

vormen van de uitvinding omvatten die waarbij in formule 1  $R_2$  een alkyleen-S-alkyleen is, waarin elke alkyleengroep 2 tot 6 en bij voorkeur 2 tot 4 koolstofatomen bevat, die waarbij  $R_2$  een cycloalifatische groep met 6 koolstofatomen en bij voorkeur een vrije valentie van 1 tot 3 is, die  
 5 waarbij  $R_2$  een groep van formule 3 is, waarin p 2 of 3 is, en die waarin  $R_2$  een groep van formule 4 is.

Diverse organische stoffen die normaliter onderhevig zijn aan oxydatieve verslechtering bij blootstelling aan warmte of zonnestraling tijdens de verwerking of gebruik, welke worden gestabiliseerd tegen zulke oxydatieve verslechtering volgens de uitvinding omvatten,  
 10 maar zijn niet beperkt tot, polymeren (bijvoorbeeld polyolefinen, polyvinylchloride, polyurethanen, rubber, polystyreen, polyamiden en acrylonitril-butadien-styreen-terpolymeer), minerale oliën, plantaardige oliën, dierlijke vetten en oliën, natuurlijke en synthetische harsen en natuurlijke en synthetische wassen. Derhalve omvatten de materialen die bestand zijn tegen oxydatieve verslechtering (dat wil zeggen oxydatie-bestendige materialen) volgens de uitvinding zulke organische stoffen die normaliter onderhevig zijn aan oxydatieve verslechtering en een gehinderde fenolverbinding van formule 1. In een voorkeur verdienende uitvoeringsvorm  
 15 van de uitvinding omvatten de oxydatiebestendige materialen een polymeer, bij voorkeur een polyolefine, met meer voorkeur een homopolymeer, copolymeer of mengsel daarvan van etheen of propheen, en een stabiliserend effectieve hoeveelheid van een gehinderde fenolverbinding van formule 1.

De werkwijzen volgens de uitvinding voor het stabiliseren tegen oxydatieve verslechtering van organische stoffen die normaliter onderhevig zijn aan oxydatieve verslechtering zijn bij voorkeur methoden die het opnemen in een polyolefine, met meer voorkeur een homopolymeer, copolymeer of mengsels daarvan van etheen of propheen, van een stabiliserend effectieve hoeveelheid van een gehinderde fenolverbinding van formule 1 omvatten.  
 25  
 30

Als voorbeelden van R en  $R_1$  in formule 1 kunnen worden genoemd methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, tertiair butyl, pentyl, isopentyl, neopentyl, hexyl, isohexyl, 2-ethylhexyl, n-octyl en tertiaire octylgroepen. Representatieve groepen voor  $R_2$  omvatten, maar zijn niet beperkt tot methyl, ethyl, propyl, isopropyl,  
 35 butyl, isobutyl, hexyl, isohexyl, 2-ethylhexyl, n-octyl, iso-octyl, nonyl,

7905000

decyl, dodecyl, octadecyl, eicosyl, ethenyl, 2-propenyl, 2-pentenyl, 9-octadecenyl, isopropenyl, ethyleen, propyleen, ethylethyleen, pentamethyleen, octamethyleen, dodecamethyleen, octadecamethyleen, ethenyleen, propenyleen, pentenyleen, 4-propyl-2-pentenyleen, octenyleen, dodecenyleen en octadecenyleen, driewaardige alifatische groepen, zoals die van formule 5, aromatische groepen, zoals fenyl, fenyleen, de groepen van formule 6 tot 9, aralkylgroepen, zoals benzyl, cinnamyl, fenethyl en fenpropyl, alkaryl-groepen zoals 2,4-dimethylfenyl, 2,3-dimethylfenyl, 2,5-dimethylfenyl, 2,6-dimethylfenyl, 3,4-dimethylfenyl, 3,5-dimethylfenyl, butylfenyl en ethylfenyl en cycloalifatische groepen zoals die van de formules 10 tot 13, cyclohexenyl en cyclohexadienyl, cyclohexenyleen en cyclohexadienyleen.

De gehinderde fenolverbindingen volgens de uitvinding van formule 1, waarin R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, Z, x en n de bovengenoemde betekenis hebben, zijn de omgekeerde ester- en omgekeerde amideprodukten verkregen via de reactie van een primaire alcoholgroep of primaire aminegroep van een 3,5-dialkyl-4-hydroxyfenyl-alkanol of 3,5-dialkyl-4-hydroxyfenylalkylamine met een geschikte carbonzuurgroep of de ester daarvan, een acylhalogenidegroep of een anhydridegroep. Dat wil zeggen in het verband van de onderhavige uitvinding is de primaire alcoholgroep een alcoholgroep (dat wil zeggen OH) gebonden aan een koolstofatoom met 2 waterstofatomen daaraan gehecht en de primaire aminegroep is een aminegroep met 2 waterstofatomen gebonden aan een stikstofatoom en het stikstofatoom gebonden aan een koolstofatoom met 2 waterstofatomen daaraan gehecht. Derhalve zijn volgens de uitvinding verbindingen van formule 1 ester- en amideprodukten welke kunnen worden gevormd door bijvoorbeeld 3/3,5-dialkyl-4-hydroxyfenyl/propanol, 2/3,5-dialkyl-4-hydroxyfenyl/ethanol, 3/3,5-dialkyl-4-hydroxyfenyl/propylamine of 2/3,5-dialkyl-4-hydroxyfenyl/ethylamine te laten reageren met de geschikte carbonzuurgroepen of esters daarvan, acylhalogenidegroepen of anhydridegroepen. In het verband van de onderhavige beschrijving en de onderhavige uitvinding betekent de term omgekeerde ester en amide omgekeerde ester en omgekeerd amide. De omgekeerde esters en omgekeerde amiden volgens de uitvinding van formule 1 onderscheiden zich van normale esters en normale amiden door de omgekeerde richting van de ester- en amide-bindingen in vergelijking met een normale richting van een ester- en amide-binding.

7905000



Zo wordt de omgekeerde esterbinding weergegeven door formule 14, in vergelijking met de normale esterbinding die wordt weergegeven door formule 15, en het omgekeerde amide wordt weergegeven door formule 16, vergeleken met de normale amidebinding van formule 17. Derhalve worden in de omgekeerde ester- en omgekeerde amideverbindingen volgens de uitvinding van formule 1 de 3,5-dialkyl-4-hydroxyfenylalkanol- en 3,5-dialkyl-4-hydroxyfenyl-alkylamine-voorlopers gebruikt, terwijl voor een normale ester- en amide-binding een 3,5-dialkyl-4-hydroxyfenyl-alkaanarbonzuur-voorloper of de ester daarvan of acylhalogenide-derivaten zouden worden gebruikt.

Mono- en polycarbonzuren die bruikbaar zijn bij de bereiding van de ester en amide-produkten volgens de uitvinding van formule 1 omvatten bijvoorbeeld azijnzuur, propionzuur, hexaanzuur, decaanzuur, stearinezuur, oliezuur, sorbinezuur, crotonzuur, hydro-sorbinezuur, benzoëzuur, fenylpropionzuur, fenylazijnzuur, fenylcrotonzuur, xylinezuur, isoxylinezuur, cuminezuur, toluëzuur, hexahydrobenzoëzuur, oxaalzuur, barnsteen zuur, adipinezuur, suberinezuur, traumatinezuur, thapsinezuur, maleïnezuur, itaconzuur, citraconzuur, glutaconzuur, muconzuur, ftaalzuur, isoftaalzuur, tereftaalzuur, 2,3-dihydroftaalzuur, 4,5-dihydroftaalzuur, 3,6-dihydroftaalzuur, tricarballylzuur, hemimellietzuur, trimellietzuur, trimesinezuur, mellofaanzuur en promellietzuur. In plaats van de bovengenoemde zuren kunnen overeenkomstige esters (bijvoorbeeld lage alkylesters), acylhalogeniden (bijvoorbeeld acylchloride) of anhydriden worden gebruikt.

Ester- en amideverbindingen van formule 1 kunnen worden bereid door op zichzelf bekende methoden voor het bereiden van esters en amiden, met en zonder toepassing van katalysatoren en/ of oplosmiddelen. Het gebruik van katalysatoren (bijvoorbeeld tertiaire aminen en aromatische sulfonzuren) kan echter de voorkeur verdienen daar gewoonlijk hogere reactiesnelheden en hogere opbrengsten worden verkregen.

Als organische stoffen die normaliter onderhevig zijn aan oxydatieve verslechtering welke bruikbaar zijn bij het bereiden van oxydatiebestendige materialen en in de werkwijzen volgens de uitvinding kunnen bijvoorbeeld worden gebruikt minerale oliën, koolwaterstofoliën, natuurlijke en synthetische estersmeermiddelen, plantaardige oliën, dierlijke vetten en oliën, natuurlijke en synthetische wassen, natuurlijke

7905000

en synthetische rubbers, polyolefinen, polyvinylhalogeniden (bijvoorbeeld polyvinylchloride), acrylonitril-butadien-styreen-terpolymeren, polystyreen en copolymeren daarvan, polyamiden (bijvoorbeeld polyhexamethyleenadipamide), polyesters (bijvoorbeeld polyethyleentereftalaat), polycarbonaten en polyacetalen. In een voorkeur verdienende uitvoeringsvorm van de oxydatiebestendige materialen en werkwijzen volgens de uitvinding kan men als organische stof die normaliter onderhevig is aan oxydatieve verslechtering gebruikmaken van organische polymeren, met meer voorkeur polyolefinen (dat wil zeggen homo- en copolymeren van  $\alpha$ -olefine- en dieën-monomeren) en mengsels van polyolefinen, met nog meer voorkeur homo- en copolymeren van etheen en propeen en polymeermengsels daarvan. Homopolymeren van  $\alpha$ -olefinen omvatten bijvoorbeeld polyetheen, polypropeen, polyisobuteen, polymethylbuteen-1, polymethylpenteen-1 en polybuteen-1. Homopolymeren van dieënmonomeren zijn bijvoorbeeld polyisopreen en polybutadien. Als  $\alpha$ -olefine-copolymeren kunnen bijvoorbeeld worden genoemd 50:50-, 80:20- en 20:80-etheen-propeen-copolymeren en 95:5-etheen-buteen-1-copolymeer. De copolymeren van  $\alpha$ -olefinemonomeren die ook bruikbaar zijn in de praktijk van de oxydatiebestendige materialen en werkwijzen volgens de uitvinding omvatten copolymeren van  $\alpha$ -olefinemonomeren en vinylmonomeren (bijvoorbeeld etheen-vinylacetaat-copolymeren). Met betrekking tot copolymeren van dieënmonomeren die bruikbaar zijn als organische stof in de oxydatiebestendige materialen en in de werkwijzen volgens de uitvinding, deze omvatten bijvoorbeeld styreen-butadien-copolymeren.

In de oxydatiebestendige materialen volgens de uitvinding verdient het de voorkeur gehinderde fenolverbindingen van formule 1 te gebruiken waarin  $n$  2 tot 4 is,  $R$  en  $R_1$   $C_4$  tot  $C_8$  tertiaire alkylgroepen zijn en  $R_2$  is gekozen uit  $C_2$  tot  $C_8$  alifatische koolwaterstofgroepen met een valentie van 2 tot 4,  $C_6$  aromatische groepen met een valentie van 2 tot 4 of een groep van formule 4.

Men kan in de oxydatiebestendige materialen en in de werkwijzen voor het stabiliseren van organische stoffen die normaliter onderhevig zijn aan oxydatieve verslechtering volgens de uitvinding een breed traject van hoeveelheden van de gehinderde fenolverbindingen van formule 1 toepassen, met als enige eis dat een stabiliserend effectieve hoeveelheid wordt gebruikt van de gehinderde fenolverbindingen van for-

7905000

mule 1. Gewoonlijk kan 0,001 tot 10 %, bij voorkeur 0,01 tot 5 % en liefst 0,01 tot 1 % worden gebruikt, betrokken op het gewicht van de organische stof die normaliter onderhevig is aan oxydatieve verslechtering.

5 Diverse toevoegingen kunnen worden gebruikt in combinatie met de gehinderde fenolverbindingen van formule 1 in de oxydatiebestendige materialen volgens de uitvinding. Zulke toevoegingen omvatten bijvoorbeeld UV-stabilisatoren, vlamvertragende middelen, smeermiddelen, verfstoffen, pigmenten, inerte vulstoffen, natuurlijke en synthetische vezels, antioxydantia, suspendermiddelen, weekmakers, gietpuntverlagende middelen, corrosie-inhibitoren, demulgeermiddelen en versnellers  
10 die op zichzelf bekend zijn.

Methoden die bekend zijn voor het mengen van materialen met elkaar, zoals door droge en natte technieken bij verlaagde temperatuur, kamertemperatuur of verhoogde temperatuur, gebruikmakend van  
15 mengers met hoge of lage afschuiving, hoge of lage snelheid, tuimelen, walsmolens of lintmengers kunnen worden gebruikt voor het uitvoeren van de werkwijzen voor het stabiliseren van organische stoffen tegen oxydatieve verslechtering volgens de uitvinding. Zulke methoden kunnen ook worden toegepast ter bereiding van de materialen die bestand zijn tegen  
20 oxydatieve verslechtering volgens de uitvinding.

Op vergelijkende basis vertonen de gehinderde fenolverbindingen volgens de uitvinding van formule 1 superieure antioxydantwerking in vergelijking met gehinderde fenolesters volgens de stand van de techniek, zoals blijkt uit de onderstaande voorbeelden.

25 De uitvinding wordt verder beschreven door de volgende voorbeelden, waarin alle hoeveelheden en percentages gewichtshoeveelheden en -percentages zijn, tenzij anders aangegeven.

#### Voorbeeld I

De verbinding van formule 18 werd als volgt bereid.

30 Aan 1,0 M 2,6-di-t-butylfenol werd 4,0 M paraformaldehyde en 5,0 M geconcentreerd zoutzuur toegevoegd. Het geroerde mengsel werd langzaam tot 70°C verwarmd en daarop 22 uur gehouden. Na scheiden werd de bovenste produktlaag gestript tot 100°C bij 15 mm kwik ter verschaffing van 256 g van een viskeuze rode olie.

35 Het NMR-spectrum was consistent met de verwachte structuur.

7905000

Cl 14,0 % (berekend 13,9 %).

### Voorbeeld II

De verbinding van formule 19 werd als volgt bereid.

Een oplossing van 0,2 M van het produkt van voorbeeld I in 100 g dimethylsulfoxyde werd langzaam toegevoegd aan een mengsel van 0,22 M NaCN in 100 g dimethylsulfoxyde bij 55°C. Na 2,5 uur reageren bij 55 tot 60°C werd het reactiemengsel gestript tot 110°C bij 15 mm, opgelost in 150 g hete heptaan, gewassen met heet water en het produkt geïsoleerd door kristallisatie uit de heptaan bij 20°C.

Opbrengst 40,9 g.

Smeltpunt 110-113°C.

Cl 0 %.

Zuiverheid 98,6 %, gebaseerd op GLC.

### Voorbeeld III

De verbinding van formule 20 werd als volgt bereid.

0,5 M nitril van voorbeeld II werd verwarmd onder terugvloeiing met 2,2 M KOH in 600 ml ethanol en 150 ml water gedurende 24 uur. Het reactiemengsel werd uitgegoten in verdund zoutzuur, gefiltreerd, gewassen en gedroogd. Het ruwe produkt werd geherkristalliseerd uit heptaan ter verschaffing van 105 g witte kristallen.

Smeltpunt 163-166°C.

Zuurgetal 210 (berekend 212).

### Voorbeeld IV

De verbinding van formule 21,  $\beta$ -(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyfenyl)-ethanol, werd als volgt bereid.

Aan 15,2 g  $\text{LiAlH}_4$  in 1 liter droge tetrahydrofuran werd druppelsgewijs 19,6 g geconcentreerd zwavelzuur toegevoegd. Een stikstofdeken werd gehandhaafd over het reactiemengsel. Een oplossing van 52,9 g van het zuur van voorbeeld III in 225 ml tetrahydrofuran werd langzaam toegevoegd en het mengsel werd verwarmd tot terugvloeiing gedurende 4 uur. Het gekoelde mengsel werd behandeld met 75 ml 2 %-ige NaOH-oplossing en gefiltreerd. De tetrahydrofuran werd verwijderd door vacuumstrippen en het produkt opgelost in 150 g hete heptaan en gewassen met verdund zoutzuur en daarna met water. Na drogen werd de heptaanlaag gekoeld tot -10°C om het produkt te kristalliseren.

Opbrengst 38,0 g.

7905000

Uiterlijk: taankleurige kristallen.

Smeltpunt 99-101°C.

#### Voorbeeld V

De verbinding van formule 22, 8-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyfenyl)-ethylamine werd als volgt bereid.

Aan 36,4 g  $\text{LiAlH}_4$  in 2 liter tetrahydrofuran (onder  $\text{N}_2$ ) werd druppelsgewijs 47,0 g geconcentreerd zwavelzuur toegevoegd, gevolgd door 98 g van het nitril van voorbeeld II, opgelost in 200 ml tetrahydrofuran. Na 2 uur verwarmen onder terugvloeiing werd het gekoelde mengsel behandeld met 200 g 2 %-ige NaOH-oplossing en vervolgens gefiltreerd. Het oplosmiddel werd verwijderd door vacuumstrippen en het ruwe produkt geherkristalliseerd uit 200 g heptaan bij -10°C.

Opbrengst 93,5 g.

Uiterlijk: bleekgroene kristallen.

Base-getal 223,5 (berekend 224,9).

#### Voorbeeld VI

De verbinding van formule 23 werd als volgt bereid.

1,0 M 2,6-di-t-butylfenol werd onder stikstof gemengd met 0,1 M natriummethylaat en 30 minuten op 105°C verwarmd. Na afkoeling tot 30°C werd 250 ml dimethylformamide en 1,5 M acrylonitril toegevoegd en het mengsel werd 10 uur op 85°C verwarmd. Het reactiemengsel werd opgelost in 300 ml hexaan en driemaal met water gewassen. Het produkt werd gekristalliseerd uit de gedroogde hexaan bij -10°C.

Opbrengst 77,0 g.

Smeltpunt 108-112°C.

#### Voorbeeld VII

De verbinding van formule 24, 3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyfenyl)propylamine werd als volgt bereid.

Het nitril van voorbeeld VI werd gereduceerd volgens de methode van voorbeeld V ter verschaffing van 90,6 % opbrengst van het bovengenoemde produkt.

Smeltpunt 122-125°C.

Base-getal 208,7 (berekend 213).

Uiterlijk: gele kristallen.

#### Voorbeeld VIII

De verbinding van formule 25, 3-(3,5-di-t-butyl-4-

7905000

hydroxyfenyl)-propanol werd als volgt bereid.

Het nitril van voorbeeld VI werd gehydrolyseerd door de methode van voorbeeld III en gereduceerd door de methode van voorbeeld IV ter verschaffing van het bovengenoemde produkt in de vorm van witte kristallen smeltend bij 66-67°C. Het NMR-spectrum was consistent met de bovengenoemde structuur.

#### Voorbeeld IX

2-methyl-6-t-butylfenol liet men reageren met acrylonitril onder gebruikmaking van de methode van voorbeeld VI ter verschaffing van de verbinding van formule 26 in een opbrengst van 67,6 g met een smeltpunt van 64-68°C.

#### Voorbeeld X

Het nitril van voorbeeld IX werd gereduceerd volgens de methode van voorbeeld V ter verschaffing van een opbrengst van 84 % van het amine van formule 27, 3-(3-methyl-5-t-butyl-4-hydroxyfenyl)-propylamine, met een smeltpunt van 75-78°C. Het produkt was in de vorm van gele kristallen.

#### Voorbeeld XI

Het nitril van voorbeeld IX werd gehydrolyseerd volgens de methode van voorbeeld III en gereduceerd volgens de methode van voorbeeld IV ter verschaffing van 3-(3-methyl-5-di-t-butyl-4-hydroxyfenyl)-propanol, formule 28, in de vorm van witte kristallen die smelten bij 49-51°C.

#### Voorbeeld XII

De verbinding van formule 29 werd als volgt bereid. 0,1 M van het amine van voorbeeld VII werd onder stikstof verwarmd met 0,1 M methyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyfenyl)-propionaat gedurende 6 uur bij 160-165°C. Herkristallisatie uit hexaan gaf 81 % opbrengst aan taankleurige kristallen, smeltend bij 114-117°C.

#### Voorbeeld XIII

De verbinding van formule 30 werd als volgt bereid. 0,1 M van het amine van voorbeeld VII liet men onder stikstof reageren met 0,05 M thiodipropionzuur gedurende 2,5 uur bij 180°C. Het ruwe produkt liet men herkristalliseren uit een mengsel van toluen en hexaan ter verschaffing van 75,4 % opbrengst aan taankleurige kristallen, smeltend bij 125-128°C.

7905000

Voorbeeld XIV

Adipinezuur liet men reageren met het amine van voorbeeld VII volgens de methode van voorbeeld XIII ter verschaffing van de verbinding van formule 31 in de vorm van witte kristallen smeltend bij 159-162°C.

Voorbeeld XV

Door azelainezuur te gebruiken in plaats van het in voorbeeld XIV gebruikte adipinezuur werd de verbinding van formule 32 verkregen in de vorm van witte kristallen smeltend bij 112-116°C.

Voorbeeld XVI

Stearinezuur liet men reageren met het amine van voorbeeld VII volgens de methode van voorbeeld XII ter verschaffing van 87 % opbrengst aan verbinding van formule 33, smeltend bij 62-64°C.

Voorbeeld XVII

Door caprylzuur te gebruiken in plaats van stearinezuur in voorbeeld XVI werd de verbinding van formule 34 verkregen in een opbrengst van 85,8 %, kookpunt 220-225°C/0,8 mm.

Voorbeeld XVIII

De verbinding van formule 35 werd als volgt bereid.

0,1 M stearinezuur werd gemengd met 0,1 M van de alcohol van voorbeeld VIII, 150 ml toluen en 2,0 g p-tolueensulfonzuur. Het mengsel werd verwarmd onder terugvloeiing in een water-val gedurende 8 uur. Na wassen met verdund  $\text{NaHCO}_3$  en water werd de toluen verwijderd door vacuumstrippen en het produkt werd gekristalliseerd uit isopropanol. Smeltpunt 46-48°C.

Voorbeeld XIX

De verbinding van formule 36 werd als volgt bereid.

Gebruikmakend van de alcohol van voorbeeld IV, stearinezuur en de methode van voorbeeld XVIII werd de bovengenoemde verbinding geïsoleerd in een opbrengst van 86,4 % in de vorm van witte kristallen smeltend bij 50-52°C.

Voorbeeld XX

Gebruikmakend van het amine van voorbeeld X, stearinezuur en de methode van voorbeeld XII werd het amide van formule 37 geïsoleerd uit isopropanol in de vorm van witte kristallen smeltend bij 51-54°C.

7905000

Voorbeeld XXI

Gebruikmakend van de alcohol van voorbeeld XI, stearinezuur en de methode van voorbeeld XVIII werd de ester van formule 38 verkregen in de vorm van witte kristallen smeltend bij 42-45°C.

5 Voorbeeld XXII

Het amine van voorbeeld V liet men reageren met suberinezuur volgens de methode van voorbeeld XIII ter verschaffing van gebrokenwitte kristallen van de verbinding van formule 39, smeltend bij 186-190°C.

10 Voorbeeld XXIII

Het amine van voorbeeld V liet men reageren met stearinezuur volgens de methode van voorbeeld XII ter verschaffing van het amide van formule 40 in de vorm van witte kristallen smeltend bij 78-81°C.

Voorbeeld XXIV

15

De verbinding van formule 41 werd als volgt bereid.

0,05 M thioldipropionzuur liet men reageren met 0,1 M van het amine van voorbeeld V in 60 g xyleen. Het ruwe produkt werd geherkristalliseerd uit een mengsel van tolueen en heptaan ter verschaffing van grijze kristallen smeltend bij 143-147°C.

20 Voorbeeld XXV

De verbinding van formule 42, tris-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyfenethyl)-nitrilotriacetaat, werd als volgt bereid.

Een mengsel van 40 g xyleen, 4,8 g nitrilotriazijnzuur, 18,8 g van de alcohol van voorbeeld IV en 1,0 g tetraisopropyltitanaat werd verwarmd onder terugvloeiing in een water-val gedurende 24 uur, verdund met 150 ml tolueen en vervolgens gefiltreerd om de katalysator te verwijderen. Na afstrippen van het oplosmiddel in vacuüm werd het ruwe produkt geherkristalliseerd uit isopropanol. Opbrengst 18,0 g, smeltpunt 126-129°C.

30 Voorbeeld XXVI

De verbinding van formule 43, tris-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyfenethyl)-nitrilotriacetamide, werd als volgt bereid.

Een mengsel van het amine van voorbeeld V (0,15 M), nitrilotriazijnzuur (0,05 M) en xyleen (50 ml) werd verwarmd onder terugvloeiing in een water-val gedurende 14 uur. Het ruwe produkt werd geherkristalliseerd uit een mengsel van tolueen en heptaan. Opbrengst 33,4 g,

7905000



smeltpunt 190-194°C.

Voorbeeld XXVII

De verbinding van formule 44, 1,2,4-tris-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyfenethyl)-benzeentricarboxylaate, werd als volgt bereid.

5 Een mengsel van 160 ml toluen, 22,5 g van de alcohol van voorbeeld IV, 5,8 g 1,2,4-benzeentricarbonzuur en 1,0 g p-tolueensulfonzuur werd verwarmd onder terugvloeiing in een water-val gedurende 12 uur. De toluenoplossing werd gewassen met waterig NaHCO<sub>3</sub> en daarna water. Na vacuumstrippen werd het ruwe produkt geherkristalliseerd uit  
10 hexaan bij -10°C. Smeltpunt 64-68°C.

Voorbeeld XXVIII

De verbinding van formule 45, 1,3,5-tris-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyfenethyl)-benzeentricarboxylaate, werd als volgt bereid.

Gebruikmakend van de methode van voorbeeld XXVII en  
15 1,3,5-benzeentricarbonzuur werd het bovengenoemde produkt verkregen in de vorm van gebrokenwitte kristallen smeltend bij 95-97°C uit heptaan.

Voorbeeld XXIX

Gebruikmakend van de methode van voorbeeld XXVII en van 3,3',4,4'-benzofenon-tetracarbonszuurdianhydride werd 3,3',4,4'-tetra-  
20 kis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyfenethyl)-benzofenon-tetracarboxylaate, formule 46, verkregen in een opbrengst van 94 % ruw produkt, smeltend bij 73-75°C.

Voorbeeld XXX

De verbinding van formule 47, tris-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyfenethyl)-tricarballylaate, werd als volgt bereid.

25 Een mengsel van 150 ml toluen, 7,04 g tricarballylzuur, 30,0 g van de alcohol van voorbeeld IV en 2,0 g p-tolueensulfonzuur werd verwarmd onder terugvloeiing in een water-val gedurende 16 uur. De toluenoplossing werd gewassen met waterig NaHCO<sub>3</sub> en vervolgens water. Door verwijdering van de toluen in vacuum bleef 29,6 g ruw produkt achter  
30 in de vorm van een amberkleurig glas. Het glas werd gemalen, gesuspenderd met heptaan, gefiltreerd en gedroogd ter verschaffing van een taankleurig poeder smeltend bij 52-55°C. Het infrarood-spectrum was consistent met de bovengenoemde ester.

Voorbeeld XXXI

35 De verbinding van formule 48, tris-(3,5-di-t-butyl-4-

7905000

hydroxyfenethyl)-tricarballylamide, werd als volgt bereid.

5 Gebruikmakend van het amine van voorbeeld V, tri-carballylzuur en de methode van voorbeeld XXX (met de uitzondering dat geen katalysator werd gebruikt) werd het bovengenoemde amide verkregen in goede opbrengst in de vorm van een amberkleurig glas. Het glas werd gemalen, gesuspenderd met heptaan, gefiltreerd en gedroogd ter ver-

schaffing van een taankleurig poeder <sup>m</sup> smeltend bij 75-78°C.

#### Voorbeeld XXXII

10 Gebruikmakend van alcohol van voorbeeld XI, barnsteen-zuur en de methode van voorbeeld XVIII werd de ester van formule 49 verkregen in de vorm van een witte vaste stof, smeltend bij 95-98°C, in een opbrengst van 56,4 %. NMR en IR zijn consistent met de verwachte structuur.

#### Voorbeeld XXXIII

15 Gebruikmakend van de alcohol van voorbeeld XI, sebacyl-zuur en de methode van voorbeeld XVIII werd de ester van formule 50 verkregen in de vorm van een witte vaste stof, smeltend bij 68-74°C, in een opbrengst van 68,2 %. NMR en IR waren consistent met de verwachte structuur.

#### Voorbeeld XXXIV

20 Gebruikmakend van de alcohol van voorbeeld XI en het zuur van voorbeeld XXXIX wordt de ester van formule 51 bereid volgens de methode van voorbeeld XVIII in de vorm van een witte vaste stof, smeltend bij 104-110°C. Opbrengst 50 %. NMR en IR waren consistent met de voorgestelde structuur.

#### Voorbeeld XXXV

30 Gebruikmakend van de alcohol van voorbeeld XI, t-butylbenzoëzuur en de methode van voorbeeld XVIII werd de ester van formule 52 verkregen in de vorm van een witte vaste stof smeltend bij 168-173°C. Opbrengst 71 %. NMR en IR consistent met de voorgestelde structuur.

#### Voorbeeld XXXVI

35 Gebruikmakend van de alcohol van voorbeeld XI, 2-ethylhexaanzuur en de methode van voorbeeld XVIII werd de ester van formule 53 verkregen in een opbrengst van 96 % in de vorm van een viskeuze gele olie.

#### Voorbeeld XXXVII

Gebruikmakend van de alcohol van voorbeeld XI, de methode

7905000

van voorbeeld XVIII en cis-1,2-cyclohexaandicarbonzuur werd de ester van formule 54 verkregen in de vorm van een gele vaste stof, smeltend bij 84-87°C. Het infraroodspectrum was consistent met de voorgestelde structuur.

5 Voorbeeld XXXVIII

Gebruikmakend van de methode van voorbeeld XVIII, 3-(3,5-di-t-octyl-4-hydroxyfenyl)-propanol en stearinezuur werd de ester van formule 55 verkregen in de vorm van een gebrokenwitte vaste stof smeltend bij 37-39°C.

10 Voorbeeld XXXIX

Gebruikmakend van de verbinding van voorbeeld VI en de procedure van voorbeeld III werd de verbinding van formule 56 bereid, een witte vaste stof, smeltend bij 177-179°C en met een zuurgetal van 201 (berekend 201,5).

15 Voorbeeld XL

0,25 molen van de verbinding van voorbeeld VIII laat men reageren met 0,26 molen methylmethacrylaat onder terugvloeiing in aanwezigheid van 0,5 g hydrochinon en 6 g tetraisopropyltitanaat. Bij hydrolyse van het tetraisopropyltitanaat en isolatie van het reactie-  
20 produkt uit hexaanoplossing in een zuiveringsstap wordt een verbinding van formule 57 verkregen.

Polypropeen dat 0,5 delen van de verbinding van voorbeeld XL per 100 dln polymeer bevat vertoont een ongeveer 50 % langere tijd tot degradatie in een circulerende luchtoven bij 150°C dan polypropeen dat 0,5 dln van de verbinding van formule 58, volgens voorbeeld  
25 3 van het Amerikaanse octrooischrift 4.029.713 bevat per 100 dln polymeer.

De antioxydans-eigenschappen van de gehinderde fenolverbindingen volgens de uitvinding in polypropeen (Profax 6501) werden aangetoond door de volgende proeven, uitgevoerd bij 150°C in een circulerende luchtoven gebruikmakend van polypropeenplaatjes van 2,54 cm x 5,08  
30 cm x 0,76 mm, die 0,05 % van de aangegeven gehinderde fenolverbinding en 0,15 % distearylthiodipropionaat bevatten, gebaseerd op het polypropeen.

7905000

<u>Stabiliseermiddel van voorbeeld</u>		<u>Uren tot degradatie</u>
	Geen	50
	Irganox 1076 (formule 2)	430
5	XII	812
	XIII	480
	XIV	792
	XV	810
	XVI	622
10	XVII	658
	XVIII	596
	XIX	624
	XX	420
	XXI	416
15	XXII	768
	XXIII	648
	XXIV	434
	XXV	940
	XXVI	928
20	XXVII	1268
	XXVIII	1446
	XXIX	1372
	XXX	1488
	XXXI	1422
25	XXXII	782
	XXXIII	824
	XXXIV	720
	XXXV	590
	XXXVI	612
30	XXXVII	796
	XXXVIII	626

Conventionele 0,76 mm dikke platte treksterktemonsters van lineair polyetheen, dat 0,05 % van de aangegeven gehinderde fenolverbindingen bevatte, vertoonden de volgende verliezen in treksterkte na de aangegeven tijd bij 120°C.

7905000

	<u>Voorbeeld</u>	<u>Tijd (weken)</u>	<u>% Verlies van treksterkte</u>
	Geen	2	100
	XII	12	19
	XIV	12	20
5	XIX	12	24
	XXII	12	17
	XXV	12	15
	XXVII	12	10
	XXVIII	12	8
10	XXIX	12	9
	XXX	12	8
	XXXI	12	8

15 Polyvinylchloride (Geon 103, Goodyear) plaatjes van 2,54 cm x 5,08 cm x 0,76 mm, die 0,5 % dimethyltin-bis-isoöctylthioglycolaat, 0,5 % stearinezuur en 0,1 % van de aangegeven verbindingen bevatte betrokken op het polyvinylchloride werden verwarmd op 180°C in een luchtcirculatie-oven. De verandering in kleur na 4 uur wordt hieronder aangegeven.

	<u>Voorbeeld</u>	<u>Kleur</u>
20	geen	zwart
	XII	amber
	XIX	geel
	XXVIII	bleekgeel
	XXX	bleekgeel
25	XXXI	bleekgeel

Een alkylharsvernys die 0,5 % van de verbinding van voorbeeld XXX bevatte wordt lichter in kleur dan een vergelijkingspaneel dat geen toevoegsels bevatte, na 1 maand blootstelling aan ultraviolet licht.

30 Diisoöctylazelaat, een hoge-temperatuur-smeermiddel, wordt gestabiliseerd tegen verkleuring en viscositeitsverandering door toevoeging van 2,0 % van de verbinding van voorbeeld XXVIII, zoals blijkt uit twee weken durende warmte-tests op 150°C.

35 Paraffinewas wordt gestabiliseerd door 0,01 % van de verbinding van voorbeeld XXVIII.

Witte minerale olie vertoont minder verkleuring bij

7905000

150°C indien gestabiliseerd met 0,1 % van de verbinding van voorbeeld  
XXX.

Diverse van de gehinderde fenolen volgens de uitvin-  
ding in een natuurlijke rubberlatexsamenstelling in een hoeveelheid van  
0,25 % voorkomen verkleuring en verlies van de buigzaamheid. Een 0,25 mm  
dikke natte film op ongeappreteeerde katoen, verouderd gedurende 100 uur  
op 100°C, geeft de hieronder aangegeven resultaten.

	<u>Voorbeeld</u>	<u>Kleur</u>	<u>Buigzaamheid</u>
	geen	bruin	slecht
10	XXVIII	geel	uitstekend
	XXIX	geel	uitstekend
	XXX	geel	uitstekend
	XXXI	geel	uitstekend

De effectiviteit van de aangegeven gehinderde fenolen  
volgens de uitvinding (in een hoeveelheid van 0,5 %) bij het inhibiteren  
van velvorming van een polyamide hete-smelt-kleefmiddel (General Mills  
Versamid 741) blijkt wanneer men monsters op 200°C verwarmt gedurende  
8 uur.

	<u>Voorbeeld</u>	<u>Velvorming</u>
20	geen	sterk
	XXVIII	zeer licht
	XXIX	zeer licht
	XXX	zeer licht
	XXXI	zeer licht

Polystyreen met een hoge slagvastheid, dat 0,5 % van  
de aangegeven fenolverbindingen bevat, wordt opgelost in chloroform,  
uitgegoten op glazen platen, gedroogd en vervolgens gevormd tot stroken  
van 0,76 mm welke vervolgens 2 maanden op 70°C in een oven worden ver-  
ouderd. Het verlies in treksterkte wordt hieronder aangegeven.

	<u>Voorbeeld</u>	<u>% achteruitgang in treksterkte</u>
30	geen	90
	XXVIII	26
	XXIX	28
	XXX	22
	XXXI	24

35

Acrylonitril-butadien-styreen-terpolymeer dat 0,25 %

7905000

van de verbinding van voorbeeld XXX bevat, betrokken op het gewicht van het polymeer, vertoont minder verkleuring bij 120°C dan een monster dat geen toevoegsel bevat.

5 Een polyurethan dat 0,5 % van de verbinding van voorbeeld XXX bevat vertoont minder vergeling bij blootstelling aan ultraviolet licht dan een monster zonder toevoeging.

10 De uitvinding is beschreven met betrekking tot diverse niet-beperkende uitvoeringsvormen ervan. Het zal echter duidelijk zijn dat diverse andere uitvoeringsvormen van de uitvinding kunnen worden toegepast door de deskundigen op dit gebied zonder buiten het kader van de uitvinding te komen.

### C o n c l u s i e s

1. Gehinderde fenolverbinding met het kenmerk, dat deze 1 tot 4 3,5-dialkyl-4-hydroxyfenylalkylgroepen bevat die elk gebonden zijn via omgekeerde ester- of omgekeerde amide-banden aan de koolstofatomen van een organische kern.

2. Gehinderde fenolverbindingen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat ze voldoen aan de algemene formule 1, waarin R en R<sub>1</sub> gelijke of verschillende alkylgroepen met 1 tot 8 koolstofatomen zijn, onder de voorwaarde dat tenminste een van de groepen R en R<sub>1</sub> een tertiaire alkylgroep moet zijn, R<sub>2</sub> een organische groep is met een valentie gelijk aan n, gekozen uit:

a) vertakte en rechte, verzadigde en olefinisch onverzadigde alifatische groepen met 1 tot 20 koolstofatomen wanneer n 1 is,

b) vertakte en rechte, verzadigde en olefinisch onverzadigde alifatische groepen met 2 tot 20 koolstofatomen wanneer n 2 tot 4 is,

c) aromatische groepen,

d) aralkylgroepen met 6 koolstofatomen in de arylgroep,

e) alkarylgruppen met 6 koolstofatomen in de arylgroep,

f) alkyleen-S-alkyleen-groepen met 2 tot 6 koolstof-

atomen in elke alkyleengroep,

g) cycloalifatische groepen met een ring van 6 koolstofatomen,

h) groepen van formule 3, waarin p 2 of 3 is en

i) een groep van formule 4;

7905000

waarbij verder Z 0 of NH is, n een geheel getal van 1 tot 4 is en x 2 of 3 is.

3. Gehinderde fenolverbinding volgens conclusie 2,  
met het kenmerk, dat  $R_2$  a) is.

4. Gehinderde fenolverbinding volgens conclusie 2,  
met het kenmerk, dat  $R_2$  b) is.

5. Gehinderde fenolverbinding volgens conclusie 2,  
met het kenmerk, dat  $R_2$  c) is.

6. Gehinderde fenolverbinding volgens conclusie 2,  
met het kenmerk, dat  $R_2$  d) is.

7. Gehinderde fenolverbinding volgens conclusie 2,  
met het kenmerk, dat  $R_2$  e) is.

8. Gehinderde fenolverbinding volgens conclusie 2,  
met het kenmerk, dat  $R_2$  f) is.

9. Gehinderde fenolverbinding volgens conclusie 2,  
met het kenmerk, dat  $R_2$  g) is.

10. Gehinderde fenolverbinding volgens conclusie 2,  
met het kenmerk, dat  $R_2$  h) is.

11. Gehinderde fenolverbinding volgens conclusie 2,  
met het kenmerk, dat  $R_2$  i) is.

12. Gehinderde fenolverbinding volgens conclusie 2,  
met het kenmerk, dat Z 0 is.

13. Gehinderde fenolverbinding volgens conclusie 2,  
met het kenmerk, dat Z NH is.

14. Gehinderde fenolverbinding volgens conclusie 12 of  
 13, met het kenmerk, dat R en  $R_1$  tertiaire alkylgroepen met 4 tot 8 kool-  
 stofatomen zijn.

15. Gehinderde fenolverbinding volgens conclusie 14,  
met het kenmerk, dat n een geheel getal van 2 tot 4 is.

16. Gehinderde fenolverbinding volgens conclusie 15,  
met het kenmerk, dat x 2 is.

17. Gehinderde fenolverbinding volgens conclusie 15,  
met het kenmerk, dat x 3 is.

18. Gehinderde fenolverbinding volgens conclusie 15,  
met het kenmerk, dat R en  $R_1$  tertiair butyl zijn.

19. Organisch materiaal dat tegen oxydatieve verslech-

7905000



ring gestabiliseerd is, met het kenmerk, dat het een organische stof omvat die normaliter onderhevig is aan oxydatieve verslechtering en een stabiliserend effectieve hoeveelheid van een gehinderde fenolverbinding die 1 tot 4 3,5-dialkyl-4-hydroxyfenylalkylgroepen omvat die elk gebonden zijn via omgekeerde ester- of omgekeerde amide-banden aan de koolstofatomen van een organische kern.

20. Organisch materiaal volgens conclusie 19, met het kenmerk, dat de gehinderde fenolverbinding voldoet aan formule 1, waarin R en R<sub>1</sub> gelijk of verschillende alkylgroepen met 1 tot 8 koolstofatomen zijn, onder de voorwaarde dat tenminste een van de groepen R en R<sub>1</sub> een tertiaire alkylgroep moet zijn, R<sub>2</sub> een organische groep is met een valentie gelijk aan n, gekozen uit:

a) vertakte en rechte, verzadigde en olefinisch onverzadigde alifatische groepen met 1 tot 20 koolstofatomen wanneer n 1 is,  
b) vertakte en rechte, verzadigde en olefinisch onverzadigde alifatische groepen met 2 tot 20 koolstofatomen wanneer n 2 tot 4 is,

c) aromatische groepen,  
d) aralkylgroepen met 6 koolstofatomen in de arylgroep,  
e) alkarylgroepen met 6 koolstofatomen in de arylgroep,

f) alkyleen-S-alkyleen-groepen met 2 tot 6 koolstofatomen in elke alkyleengroep,  
g) cycloalifatische groepen met een ring van 6 koolstofatomen,

h) groepen van formule 3 waarin p 2 of 3 is en  
i) een groep van formule 4,  
waarin verder Z O of NH is, n een geheel getal van 1 tot 4 is en x 2 of 3 is.

21. Organisch materiaal volgens conclusie 20, met het kenmerk, dat Z O is.

22. Organisch materiaal volgens conclusie 20, met het kenmerk, dat Z NH is.

23. Organische materialen volgens de conclusies 21 of 22, met het kenmerk, dat n een geheel getal van 2 tot 4 is.

7905000

24. Organisch materiaal volgens conclusie 23, met het kenmerk, dat de organische stof die normaliter onderhevig is aan oxydatieve verslechtering een organisch polymeer is.

25. Organisch materiaal volgens conclusie 24, met het kenmerk, dat het organische polymeer een polyolefine is.

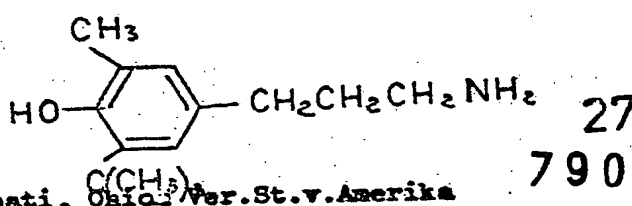
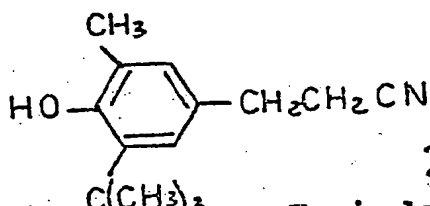
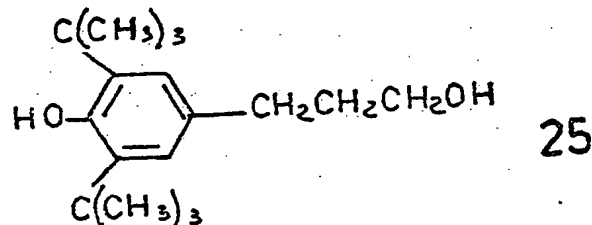
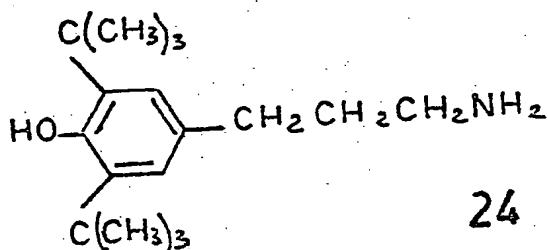
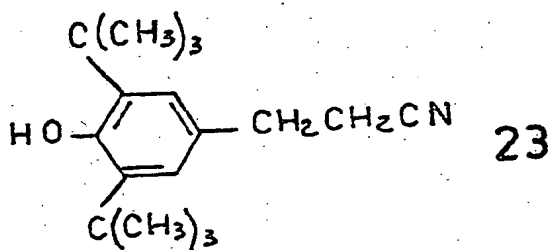
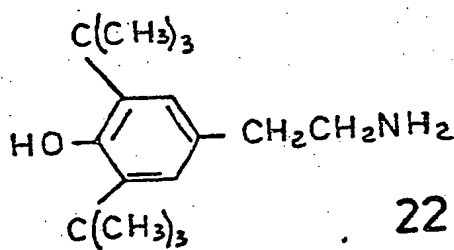
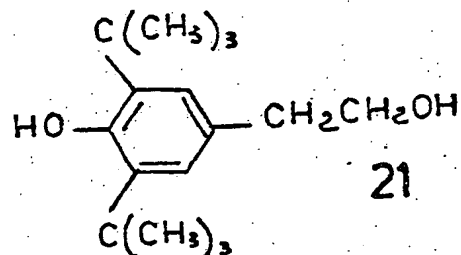
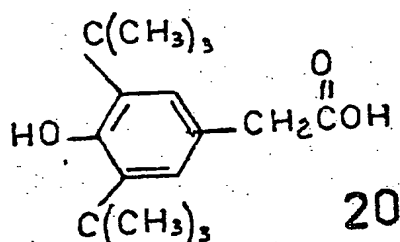
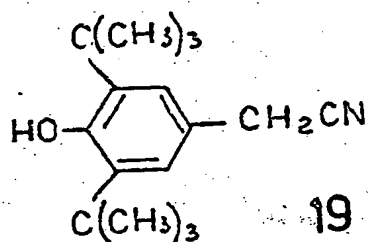
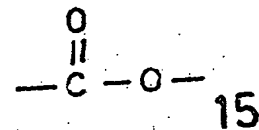
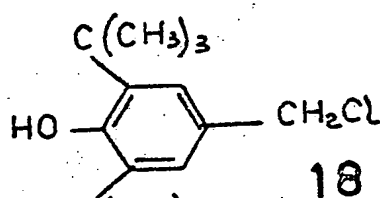
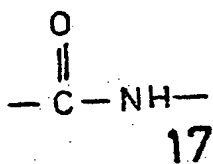
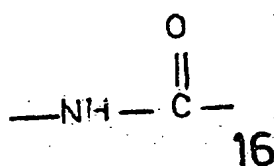
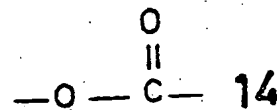
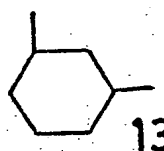
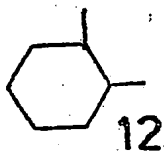
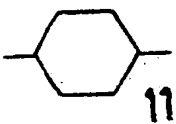
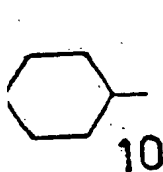
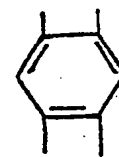
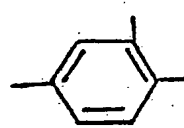
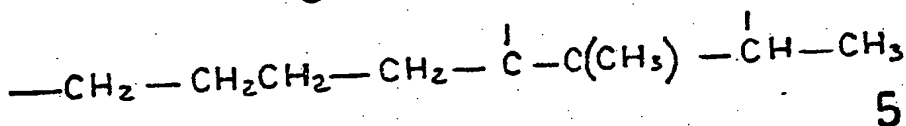
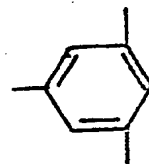
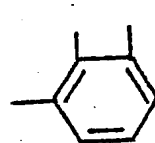
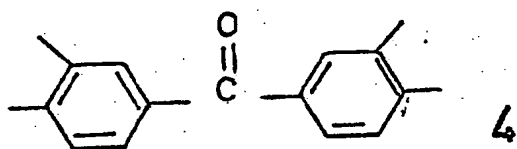
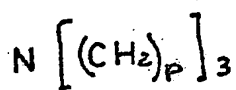
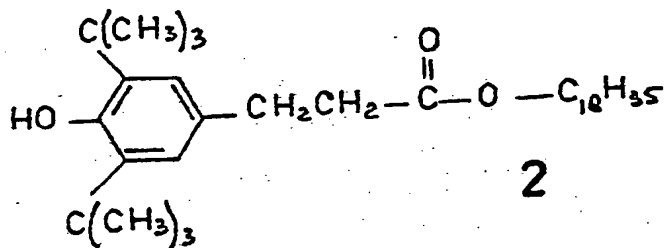
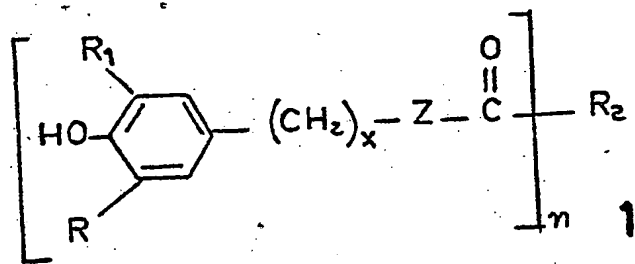
26. Organische materialen volgens conclusie 25, met het kenmerk, dat het polyolefine is gekozen uit homopolymeren en copolymeren van etheen, homopolymeren en copolymeren van propheen en polymeermengsels die de genoemde homopolymeren en copolymeren van etheen en propheen bevatten.

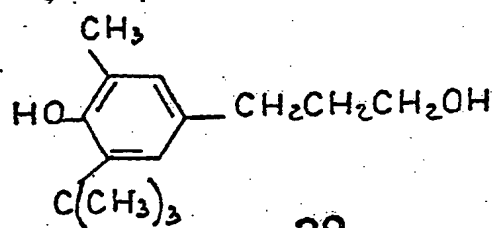
27. Organische materialen volgens conclusie 26, met het kenmerk, dat het polyolefine polyetheen is.

28. Organische materialen volgens conclusie 26, met het kenmerk, dat het polyolefine polypropheen is.

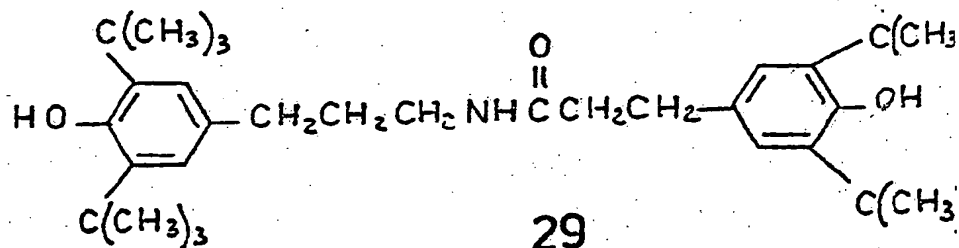
29. Werkwijzen en voortbrengselen in hoofdzaak als beschreven in de beschrijving en/of de voorbeelden.

7905000

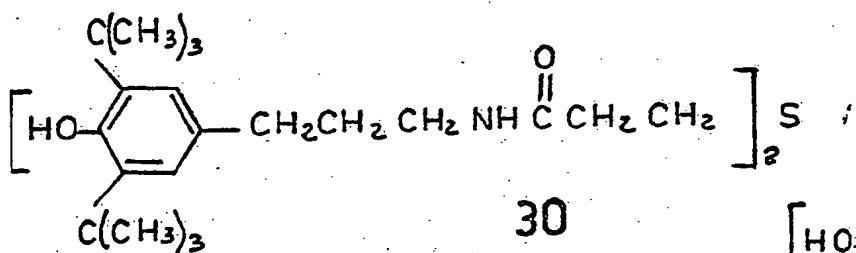




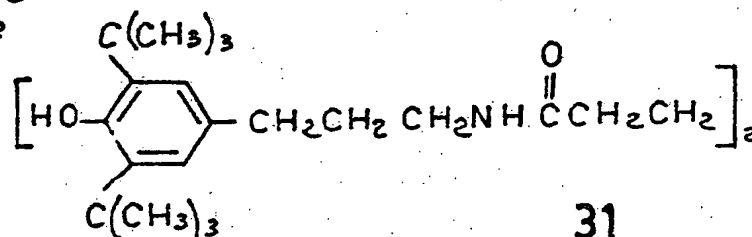
28



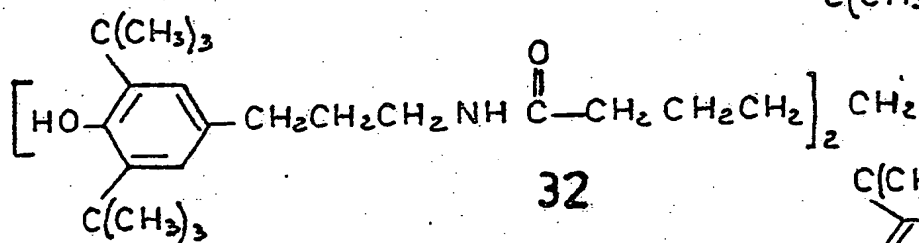
29



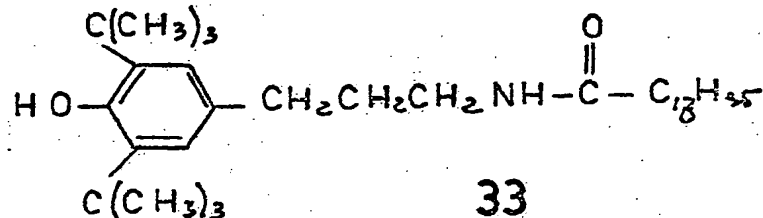
30



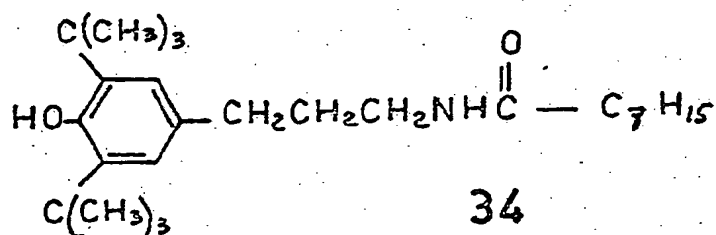
31



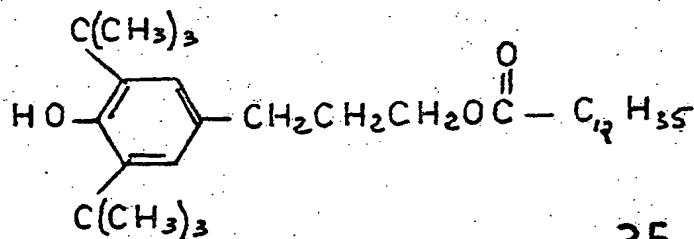
32



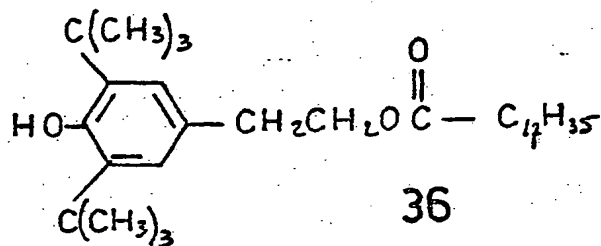
33



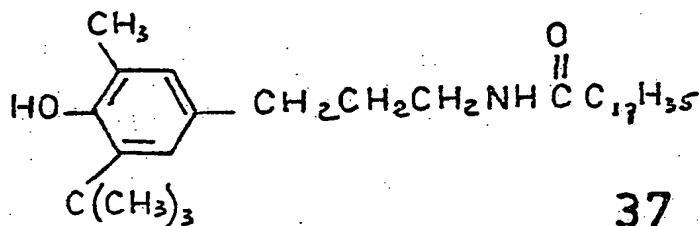
34



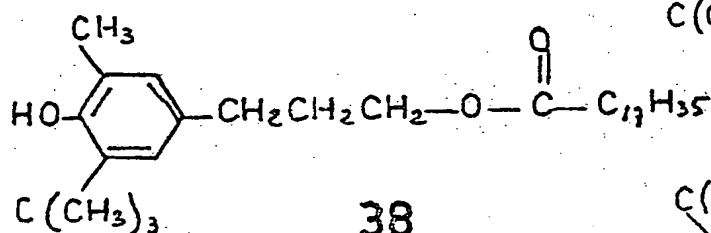
35



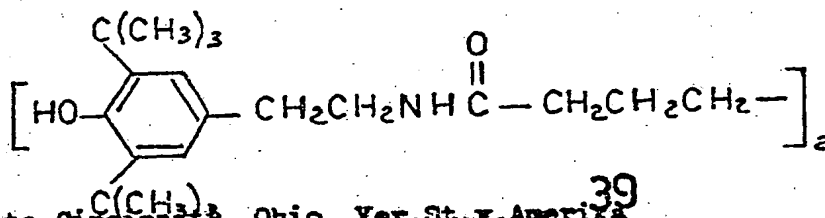
36



37



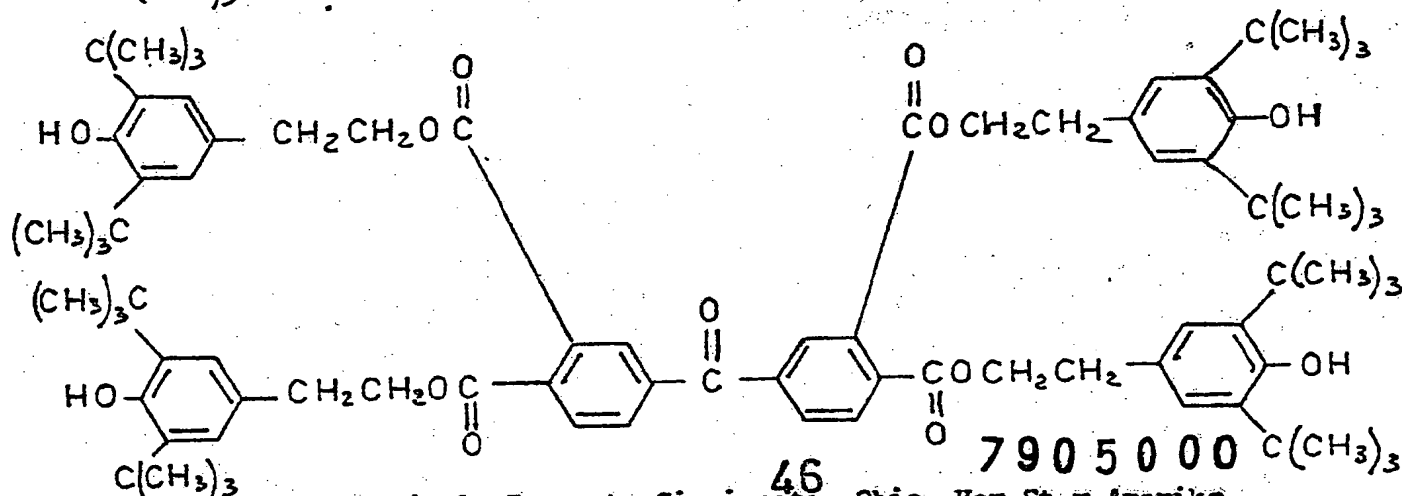
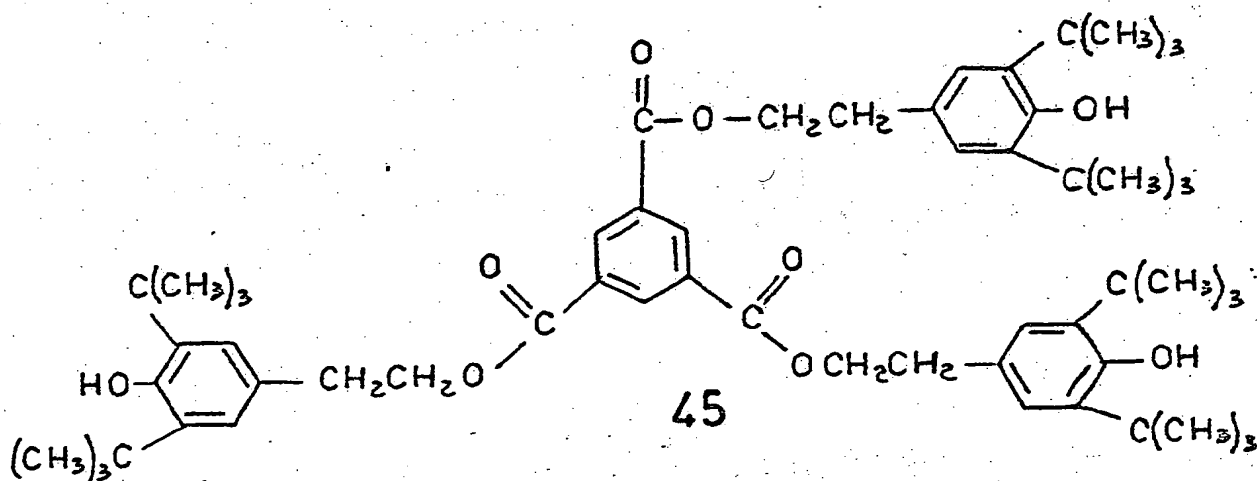
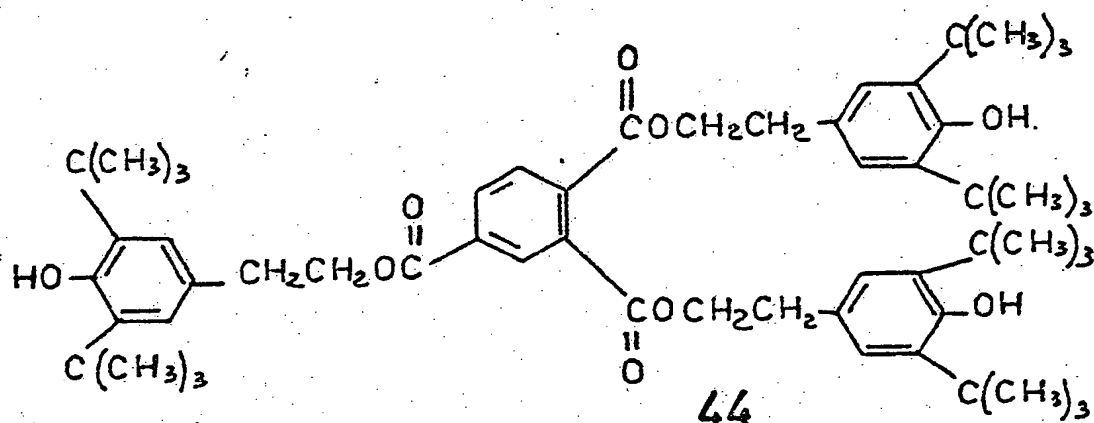
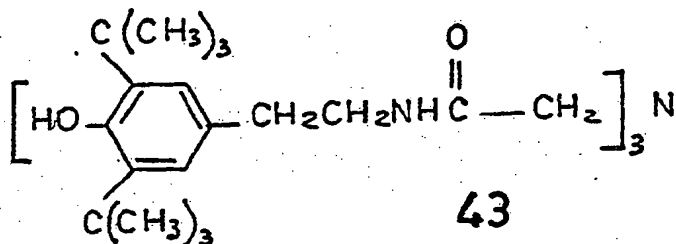
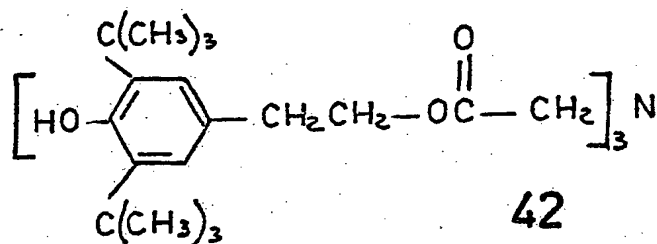
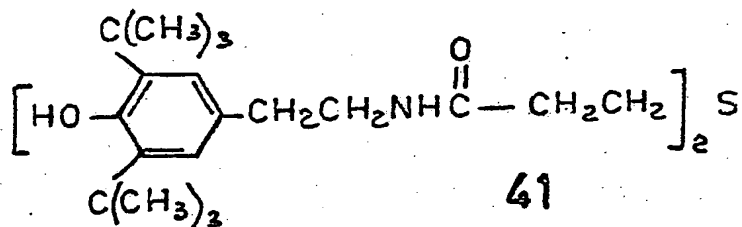
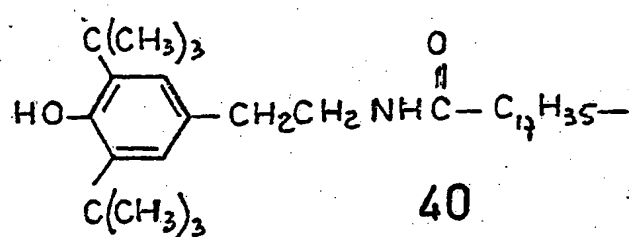
38



39

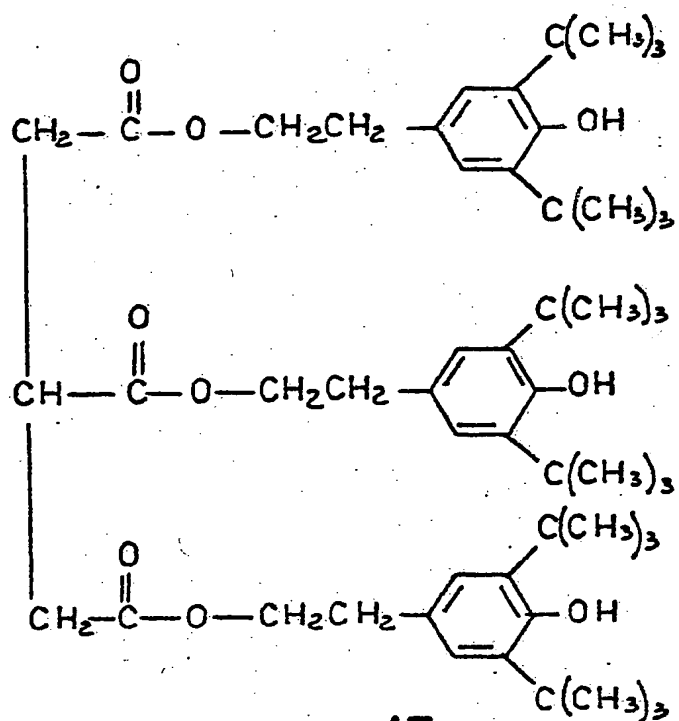
7905000

Cincinnati Milacron Chemicals Inc., Cincinnati, Ohio, U.S.A.

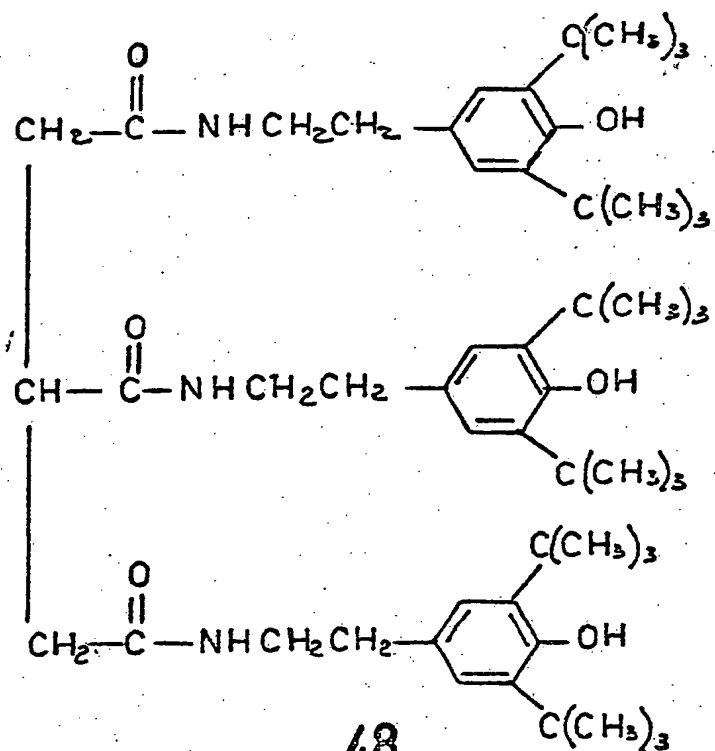


7905000

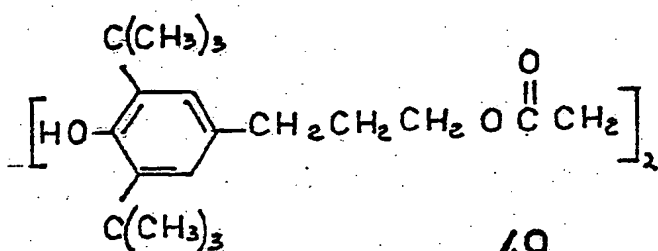
Cincinnati Milacron Chemicals Inc., te Cincinnati, Ohio, Ver.St-v.Amerika



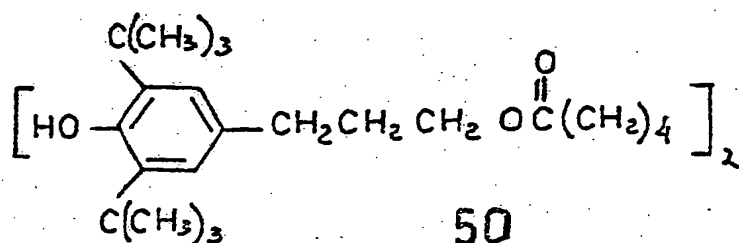
47



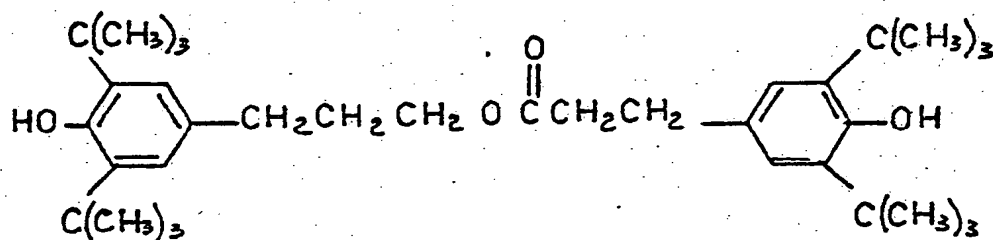
48



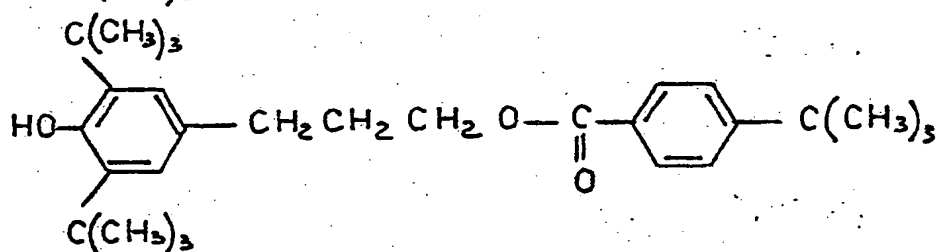
49



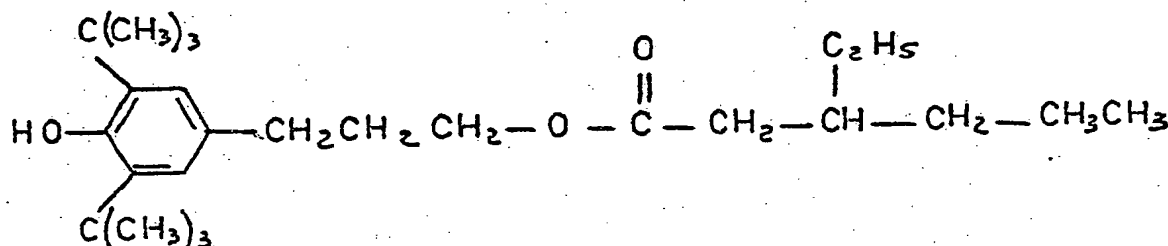
50



51



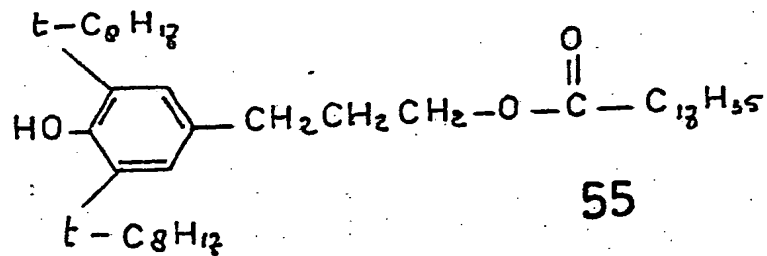
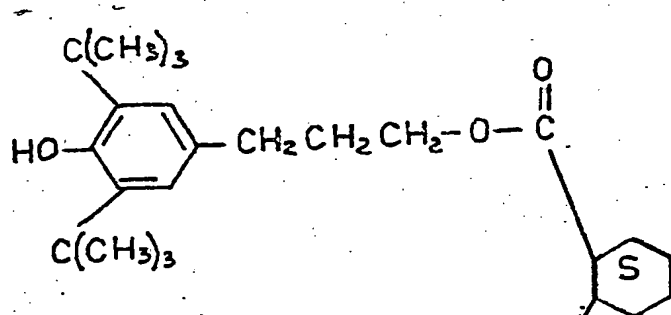
52



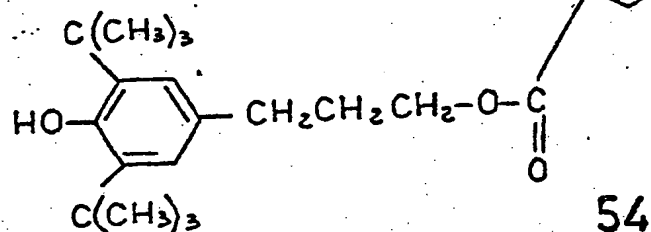
53

7905000

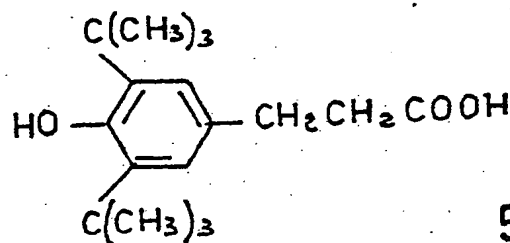
Cincinnati Milacron Chemicals Inc., te Cincinnati, Ohio, Ver.St.v.Amerika



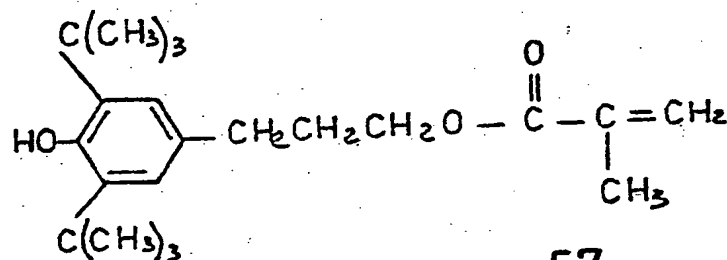
55



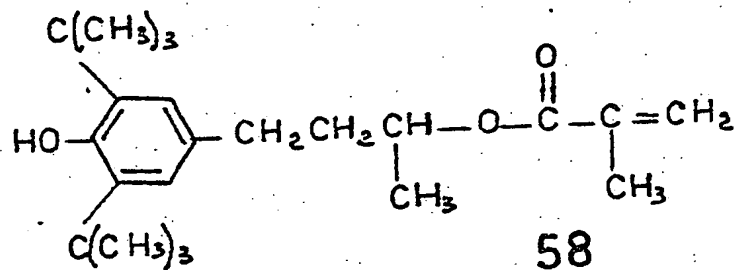
54



56



57



58

7905000

Cincinnati Milacron Chemicals Inc., te Cincinnati, Ohio, Ver.St.v.Amerika